

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-274943

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

51)Int.Cl.

C04B 35/495

C01G 51/00

H01L 35/22

H01L 35/34

21)Application number : 2001-078029

(71)Applicant : TOHOKU TECHNO ARCH CO LTD

22)Date of filing : 19.03.2001

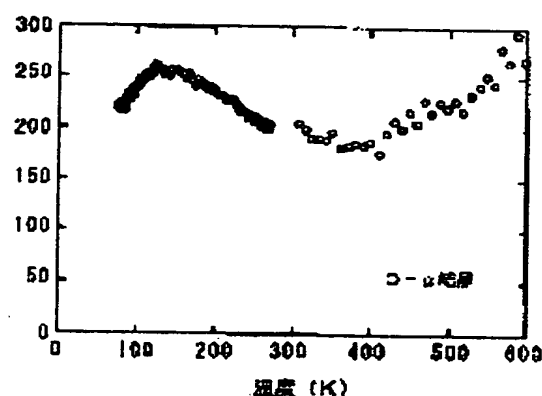
(72)Inventor : ONO YASUHIRO  
MIYAZAKI YUZURU  
KAJITANI TAKESHI

## 54) OXIDE THERMOELECTRIC MATERIAL

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide thermoelectric material which enhances the thermoelectric conversion characteristic of  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  and has a high output.

SOLUTION: This thermoelectric material is expressed by composition formula  $\text{Na}_x\text{-yAyCoO}_2\text{+d}$  [ $0.6 < x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y < 0.28$ ,  $-0.4 < d \leq 0$ ] and the main phase of its crystal structure is formed as an  $\alpha$  phase ( $\text{NaCoO}_2$ ) or  $\alpha'$  phase ( $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ ) structure. The A atom described above is an atom of the ion diameter approximate to that of Na or below the same and is at least one among Ca, Mg, Li, K and Y.



## LEGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

21

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-274943  
(P2002-274943A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 1 G 51/00	A 4 G 0 3 0
C 0 1 G 51/00		H 0 1 L 35/22	4 G 0 4 8
H 0 1 L 35/22		35/34	
35/34		C 0 4 B 35/00	J

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-78029(P2001-78029)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71) 出願人 899000035

株式会社 東北テクノアーチ

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468番地

(72) 発明者 小野 泰弘

宮城県名取市下増田字六角20 - 2

(72) 発明者 宮崎 譲

宮城県仙台市太白区向山三丁目11-30-307

(72) 発明者 梶谷 剛

宮城県仙台市太白区八木山南四丁目3-22

(74) 代理人 100098729

弁理士 重信 和男 (外1名)

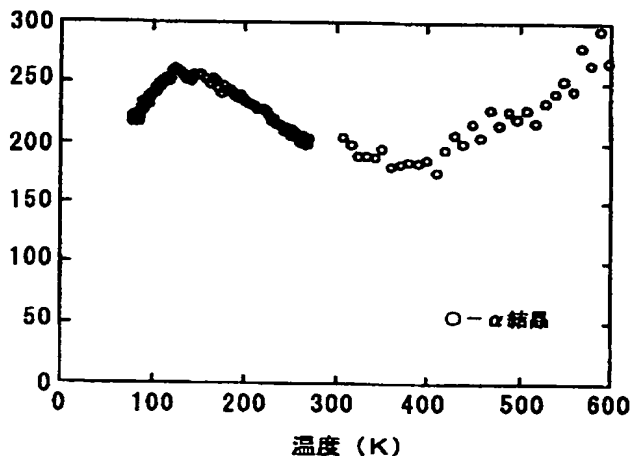
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物熱電材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】  $\text{NaO}_{0.5}\text{CoO}_2$  の熱電変換特性をさらに高め、より高い出力因子を有する酸化物熱電材料を提供する。

【解決手段】 組成式  $\text{Na}_{x-y}\text{A}_y\text{CoO}_{2+d}$  [ $0.6 < x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y < 0.28$ ,  $-0.4 < d \leq 0$ ] で表され、その結晶構造の主相を  $\alpha$  相 ( $\text{NaCoO}_2$ ) または  $\alpha'$  相 ( $\text{NaO}_{0.75}\text{CoO}_2$ ) 構造とする熱電材料であって、前記A原子は、そのイオン半径がNaのイオン半径に近い若しくはそれ以下の原子であり、Ca, Mg, Li, K, Yの少なくとも1種である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $\text{Na}_{x-y}\text{A}_y\text{CoO}_2+d$  [ $0.6 < x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y < 0.28$ 、 $-0.4 < d \leq 0$ ] で表され、その結晶構造の主相が  $\alpha$  または  $\alpha'$  相構造であることを特徴とする酸化物熱電材料。

【請求項2】 前記A原子は、そのイオン半径が前記Naのイオン半径に近い若しくはそれ以下の原子である請求項1に記載の酸化物熱電材料。

【請求項3】 前記A原子は、Ca、Mg、Li、K、Yの少なくとも1種である請求項2に記載の酸化物熱電材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術の分野】 本発明は、熱を直接電気エネルギーに変換可能な熱電変換材料、特に実用温度領域においてより高い熱電変換特性を有する酸化物熱電材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 熱電変換は、熱エネルギーと電気エネルギーを直接的に変換する技術であり、途中に摺動部分が介在しないために摩擦による変換損失等が無く、高い変換効率を得られるとともに静粛性にも優れている。

【0003】 この技術の基本となる物理現象は、ゼーベック効果すなわち異種物質を接触させて、その接合部に温度差を与えると、両端に熱起電力が発生する現象によっている。従ってこの接合外部に負荷を接続することにより、回路に電流が流れ、電力として取り出すことが可能である。この技術は、炉の廃熱を利用した発電機や宇宙・軍事用の電源として一部実用化されている。

【0004】 一方、ゼーベック効果の逆現象として、異種物質の接合部に電流を流すと、一端が加熱され、他端が冷却されるペルチェ効果がある。この効果を利用すると、素子に流す電力を調整して物質を一定温度に加熱あるいは冷却する温度制御器として応用することが可能であり、既にコンピュータのCPU装置用の素子として実用化されている。熱電変換素子は、これら可逆的なゼーベック効果とペルチェ効果を利用した素子である。

【0005】 現在最も実用化されている熱電変換素子は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系化合物半導体を基本とし、この化合物に部分的にSb等を固溶させてp型及びn型素子を作り、これらを接合させて形成された「pn接合」から成っている。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系化合物半導体は、実用温度領域である室温付近で優れた熱電変換特性を有するものの、温度の上昇と共に、蒸気圧の高いBiの揮発による組成の変化等が生じ、中高温の温度領域ではその特性が急速に劣化する。一般に大きな電力を取り出すためには、材料を高温で使用する事が要求されるため、高温においても優れた熱電変換特性を維持できる材料の出現が望まれていた。

【0006】 こうした中で最近、Coを含む酸化物で高

温まで優れた熱電変換特性を有する化合物が発見された。その化学式は $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ で表され、室温近傍で約 $100\mu\text{V}/\text{K}$ という高いゼーベック係数と、約 $5000\text{Scm}^{-1}$ という高い導電率とを併せ持ち、その熱電特性は従来の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系化合物半導体のそれに匹敵すると報告されている。

【0007】 これら熱電材料の熱電変換特性は、一般にゼーベック係数 $\alpha$ 、導電率 $\sigma$ 、熱伝導率 $\kappa$ の3つのパラメーターを用いて以下の(1)式で表される性能指数Zによって定義される。

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \dots\dots\dots (1)$$

上記の(1)式から分かるように、性能指数Zを高めるためには、ゼーベック係数 $\alpha$ および導電率 $\sigma$ を大きくして出力因子 $P = \alpha^2 \sigma$ を高め、かつ熱伝導率 $\kappa$ を小さくすることが望まれる。このうちゼーベック係数 $\alpha$ は、その大きさの二乗が性能指数Zの大きさに寄与するため、3つパラメーターの中でも最も重要なパラメーターである。しかしこれらのパラメーターは半導体中におけるキャリア濃度の関数であり、相互に関連しているため、従来のバンド理論の枠組では、高いゼーベック係数と高い導電率という相反する性質を有することは不可能で、予想されるZの値には上限があると考えられていた。

【0008】 しかしながら、これに反して前述の $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ は高いゼーベック係数と金属的な高い導電率とを併せ持つことから、これまでの自由電子論では説明できない新しい電子構造を有する次世代の熱電材料として注目されるに至っている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 これら $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 熱電材料は、前述のよう従来使用されていた $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ に比較して優れた特性を有するものの、その性能指数Zは実用に供するのに十分なものとは言えず、更に高い性能指数Z、つまりはより高い出力因子Pが得られる熱電材料が切望されていた。

【0010】 よって、本発明は上記した問題点に着目してなされたもので、より高い性能指数Zつまりはより高い出力因子Pを有する酸化物熱電材料を提供することを目的としている。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 前記した問題を解決するために、本発明の酸化物熱電材料は、組成式  $\text{Na}_{x-y}\text{A}_y\text{CoO}_2+d$  [ $0.6 < x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y < 0.28$ 、 $-0.4 < d < 0$ ] で表され、その結晶構造の主相が  $\alpha$  または  $\alpha'$  相構造であることを特徴としている。この特徴によれば、従来の $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 熱電材料結晶である $\gamma$ 相が主相のものに比較して、同一元素の組み合わせであってもより高い出力因子Pを得ることができる。

【0012】 本発明の酸化物熱電材料は、前記A原子は、そのイオン半径が前記Naのイオン半径に近い若

しくはそれ以下の原子であることが好ましい。このようにすれば、前記A原子のNa原子との置換性が高く、これら結晶構造中へのA原子の導入を比較的容易に行うことができる。

【0013】本発明の酸化物熱電材料は、前記A原子は、Ca、Mg、Li、K、Yの少なくとも1種であることが好ましい。このようにすれば、これら各元素は、そのイオン半径がNa原子のイオン半径に近くNa原子との置換が容易であるとともに、該置換により比較的大きな出力因子Pの向上を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明の実施形態を説明すると、図1は、本発明の酸化物熱電材料の製造方法を示すフロー図である。

【0015】使用する原料としては、Na供給源として $\text{Na}_2\text{O}_2$ 粉末を使用し、コバルト供給源としては $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末を使用した。これら $\text{Na}_2\text{O}_2$ 粉末と $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末とを、焼成して得られる酸化物熱電材料中のNaとCoとの組成比率 $x:1$ が得たい結晶構造相が $\gamma$ 相である場合には $x=0.70$ 、得たい結晶構造相が $\alpha'$ 相である場合には $x=0.95$ 、得たい結晶構造相が $\alpha$ 相である場合には $x=1.25$ となるように秤量した後、乳鉢中に投入して均一状となるように攪拌混合する。尚、焼成のプロセスで、Na原子の一部が蒸発してしまうために、生成物の組成は原料組成と同一になることは限らない。しかし、 $\gamma$ 相の組成は $\text{Na}_0.61\sim0.74\text{CoO}_2$ 、 $\alpha'$ 相の組成は $\text{Na}_0.75\text{CoO}_2$ 、 $\alpha$ 相の組成は $\text{Na}_0.90\sim1.0\text{CoO}_2$ 、さらに $\beta$ 相の組成が $\text{Na}_0.55\sim0.60\text{CoO}_2$ であることが文献(C. Fouassier et al., J. Solid State Chem. 6 (1973) 532)に示されているので、ここでは便宜的に、 $\gamma$ 相の組成は $\text{Na}_0.7\text{CoO}_2$ 、 $\alpha'$ 相の組成は $\text{Na}_0.75\text{CoO}_2$ 、 $\alpha$ 相の組成は $\text{NaCoO}_2$ 、さらに $\beta$ 相の組成は $\text{Na}_0.6\text{CoO}_2$ と表記することにする。

【0016】尚、本実施例では、原料として $\text{Na}_2\text{O}_2$ 粉末と $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末とを用いているが、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ を用いると従来において使用されている炭酸ナトリウム等の炭素を含有する材料に比較して後述する $\alpha$ 並びに $\alpha'$ 相が得やすくなることから好ましいが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら原料は適宜に選択すれば良い。

【0017】次いで、前記混合にて均一化された混合物は焼成容器に移された後、焼成容器ごと焼成装置に投入され、 $\gamma$ 相の場合は $800^\circ\text{C}$ で12時間、 $\alpha$ 相の場合は $500^\circ\text{C}$ で12時間、大気中で焼成処理を実施した後、 $\alpha'$ 相の場合は $600^\circ\text{C}$ で12時間、酸素気流中で焼成処理を実施した後、該焼成物を徐冷して該焼成物を粉砕して再度粉状とする。

【0018】これら粉砕された焼成物は混合により組成の均一化を計った後、 $\gamma$ 相の場合は $850^\circ\text{C}$ で12時

間、 $\alpha$ 相の場合は $500^\circ\text{C}$ で12時間、大気中で焼成処理を実施し、 $\alpha'$ 相の場合は $600^\circ\text{C}$ で12時間、酸素気流中で焼成処理を実施して結晶性の均質化を行い、焼成の終了後、徐冷して酸化物熱電材料とした。

【0019】これら本実施例にて作製される酸化物熱電材料である $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ には、C. Fouassier et al., J. Solid State Chem. 6 (1973) 532. にて示されているように、従来よりの $\gamma$ 構造相以外に、 $\beta$ 構造相、 $\alpha'$ 構造相、 $\alpha$ 構造相の3種類の構造相が存在することが示されており、これら各結晶構造は、図5、図6、図7 ( $\beta$ 構造相は省略)に示すように、各構造における単位胞中の酸化コバルト層( $\text{CoO}_2$ 副格子)の数とNaイオンを囲む酸素多面体の種類によって区別される。各構造における $x$ の値は、 $\gamma$ 構造相が $0.6 < x < 0.75$ 、 $\alpha'$ 構造相が $0.75$ 、 $\alpha$ 構造相は $0.9 \leq x \leq 1.0$ である。各結晶構造は、それぞれ異なったX線回折パターンを与えるので、図9～図11に示すように、各結晶構造の粉末X線回折パターンを計算し、前記の各比率 $x$ にて作製した試料のX線回折測定を実施して比較することによりその結晶構造を特定できた。前記 $\alpha'$ 構造相および $\alpha$ 構造相は、作成時に過剰Naが必要であるが、焼成物では文献値に近い値になっていると考えられる。

【0020】これら各結晶構造の試料について、各温度におけるゼーベック係数を測定した結果を図2並びに図3に示す。これらの結果から、従来の結晶構造である $\gamma$ 構造相に比較して、本実施例にて作製した $\text{Na}_0.75\text{CoO}_2$ の $\alpha'$ 構造相は、全ての温度領域において高いゼーベック係数を有していることが判るとともに、図3に示す $\text{NaCoO}_2$ の $\alpha$ 構造相の結果から、 $\alpha$ 構造相は、実用温度領域となる比較的高温領域において非常に高いゼーベック係数を有し、実用的に非常に有用性が高い熱電材料であることが判る。尚、前記したもう1つの結晶構造相である $\beta$ 構造相については、全温度領域においてゼーベック係数の向上は得られなかった。

【0021】これらゼーベック係数 $\alpha$ を決定している要素は、Co酸化物中の強い電子-電子相互作用(キャリア間のクーロン反発力)があげられ、従来の熱電材料は高移動度をもつ半導体であり、最適キャリア濃度が $10^{19}/\text{cm}^3$ 程度となることがバンド理論から予想されてきた。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ は、これより二桁から三桁大きいキャリア密度をもちながら大きなゼーベック係数 $\alpha$ を示すため、電子が独立に運動すると考える通常のバンド理論とは相容れない。このため、強い電子-電子相互作用が重要であるとされている。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ では、 $x$ の増加とともにキャリア間のクーロン反発力が強くなった結果、電子が独立に運動できなくなり有効質量が増大していることが、 $\alpha'$ 構造相並びに $\alpha$ 構造相が $\gamma$ 構造相に比較して高いゼーベック係数が得られる理由と考えられる。

【0022】尚、本実施例では前述のように、各結晶構

造相の試料作製の方法として酸化物粉末を混合、焼成する固相反応法を用いているが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら試料作製の方法として図8に示すように、錯体を用いて所望の酸化物熱電材料を作製するようにしても良く、これら合成方法は前記 $\alpha'$ 構造相並びに $\alpha$ 構造相を好適に作製できるものであれば使用することができる。

【0023】また、前記した各構造相の比較においては、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ について実施しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、図4に示すように、これらNaの一部を他の元素、例えばカルシウム(Ca)にて置換するようにすると、同一の結晶構造である $\gamma$ 構造相であっても、ゼーベック係数或いは電気伝導度の向上に伴って、出力因子Pの向上が見られることから、これらNaの一部を他の元素にて置換するようにしても良い。

【0024】これらNaの一部置換を実施する場合の元素としては、前述のカルシウム(Ca)のように、高温においてもNaのような昇華性を示さない元素を用いることで、安定した製造が可能となるとともに、高温での性能低下を抑えられることから好ましが、本発明はこれらカルシウム(Ca)に限定されるものではなく、これら置換元素としては、ナトリウムのイオン半径に近い或いはナトリウムのイオン半径よりも小さなイオン半径を有する元素を用いることができ、これら元素としては、前記カルシウム(Ca)以外にMg、Li、K、Y等が例示され、これら各元素の単体物もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0025】また、これらNaの一部置換量としては、これら置換量が大きくなり0.14となると、低温領域においては、置換しないものよりも高い出力因子Pを得られるが、高温領域においては置換しないものに比較して出力因子Pが低くなってしまい、 $y=0.21$ よりも大きくなると、これら置換による出力因子Pの向上効果が得られない場合が多くなることから、これらナトリウムの置換量 $y$ は、0~0.28の範囲とすれば良い。尚、前記カルシウムによるナトリウム置換量としては、これら置換元素として本実施例のようにカルシウムを用いた場合には、これらカルシウムは高温においてもNaのような昇華性を示さないことから、安定した製造が可能となるとともに、高温での性能低下を抑えられることから好ましが、これら置換量が $y=0.28$ 以上になると、X線回折パターン中の不純物量の増加が著しくなることから、これらナトリウムの置換量 $y$ は、0~0.28の範囲とすれば良い。

【0026】また、コバルトに対するナトリウムの比率 $x$ としては、これが0.6以下の場合には、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及び $\beta$ 構造相が結晶中に不純物として混入してゼーベック係数並びに電気伝導度の双方を低下させてしまい、 $x$ が1.0よりも大きな場合には、 $\text{Na}_4\text{CoO}_4$ が不純

物として混入してゼーベック係数並びに電気伝導度の双方を低下させてしまうことから、前記ナトリウムの比率 $x$ としては、 $0.6 < x \leq 1.0$ とすることが好適とされる。

【0027】また、酸化物中でCoは通常、 $2+$ 、 $3+$ 、 $4+$ といった整数の価数をとるが、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 酸化物中では、 $3+$ と $4+$ のCoイオンがランダムに分布しているため、それらの平均値が観測され、その形式電荷 $n$ としては3.0から3.4である。これらCoの価数は、前記Na(一価)をCa(二価)で置換したり、Coに対するNaの量を増やすことで適宜に変更することができるが、これらCoの価数 $n$ を $n=3.0$ に近づけるとゼーベック係数が大きくすることができる。前記 $\gamma$ 構造相の $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ では $n=3.25\sim 3.4$ であり、 $\alpha'$ 構造相の $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ では $n=3.25$ であり、 $\alpha$ 構造相の $\text{NaCoO}_2$ では $n=3.0\sim 3.10$ である。

【0028】以上に示すように、組成式 $\text{Na}_{x-y}\text{A}_y\text{CoO}_{2+d}$  [ $0.6 < x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y < 0.28$ ,  $-0.4 < d \leq 0$ ]で表される酸化物熱電材料の結晶構造の主相を $\alpha$ または $\alpha'$ 相構造とすることで、従来の $\gamma$ 相構造のものに比較して特に実用温度領域である高温領域における出力因子Pを向上でき、より有用性の高い酸化物熱電材料を得ることが可能となる。

【0029】

【発明の効果】本発明は次の効果を奏する。

(a) 請求項1の発明によれば、従来の $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 熱電材料である $\gamma$ 相が主相のものに比較して、同一元素の組み合わせであってもより高い出力因子Pを得ることができる。

【0030】(b) 請求項2の発明によれば、前記A原子のNa原子との置換性が高く、これら結晶構造中へのA原子の導入を比較的容易に行うことができる。

【0031】(c) 請求項3の発明によれば、これら各元素は、そのイオン半径がNa原子のイオン半径に近くNa原子との置換が容易であるとともに、該置換により比較的大きな出力因子Pの向上を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態における酸化物熱電材料の合成工程を示すフロー図である。

【図2】( $\gamma$ )並びに( $\alpha'$ )結晶構造のゼーベック係数の測定結果を示すグラフである。

【図3】( $\alpha$ )結晶構造のゼーベック係数の測定結果を示すグラフである。

【図4】Naの一部Ca置換を実施した際の出力因子Pを示すグラフである。

【図5】従来の酸化物熱電材料である( $\gamma$ ) $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ の結晶構造を示す図である。

【図6】本発明の酸化物熱電材料である( $\alpha'$ ) $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ の結晶構造を示す図である。

【図7】本発明の酸化物熱電材料である $(\alpha)$   $\text{NaCoO}_2$ の結晶構造を示す図である。

【図8】その他の酸化物熱電材料の製造方法を示すフロー図である。

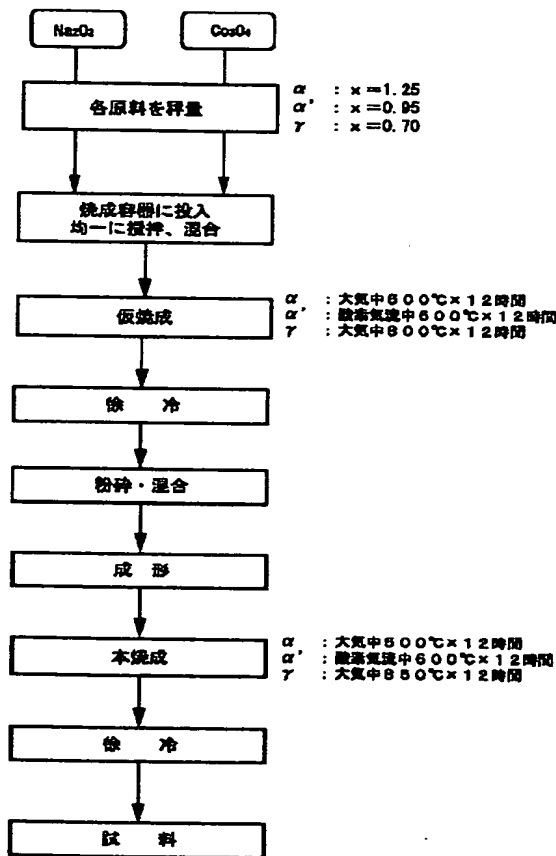
【図9】 $\alpha$ 結晶構造からシミュレーションしたX線回折チャートと $\text{NaCoO}_2$ のX線回折チャートを示す図である。

【図10】 $\alpha'$ 結晶構造からシミュレーションしたX線回折チャートと $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ のX線回折チャートを示す図である。

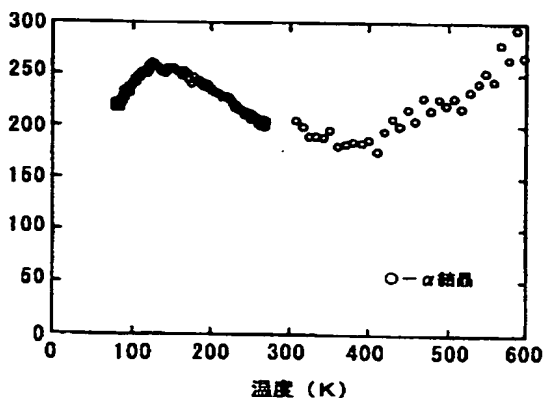
【図11】 $\gamma$ 結晶構造からシミュレーションしたX線回折チャートと $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ のX線回折チャートを示す図である。

【符号の説明】

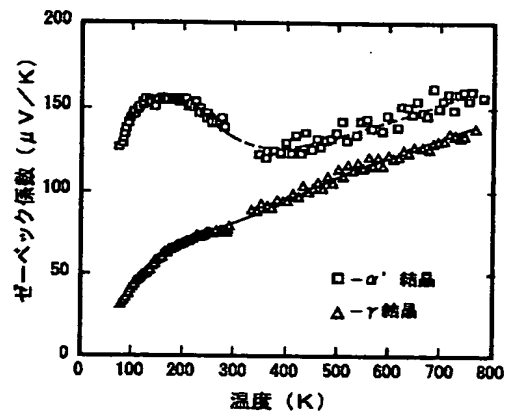
【図1】



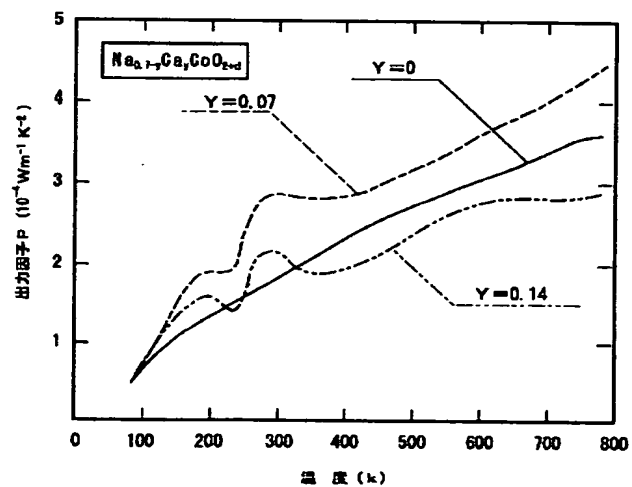
【図3】



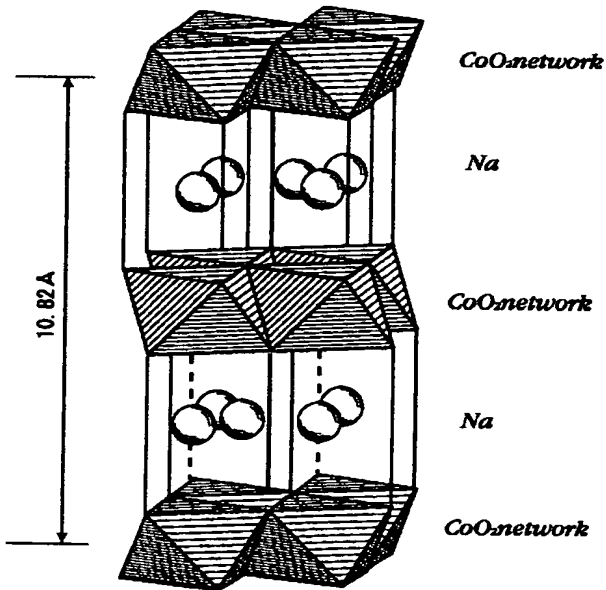
【図2】



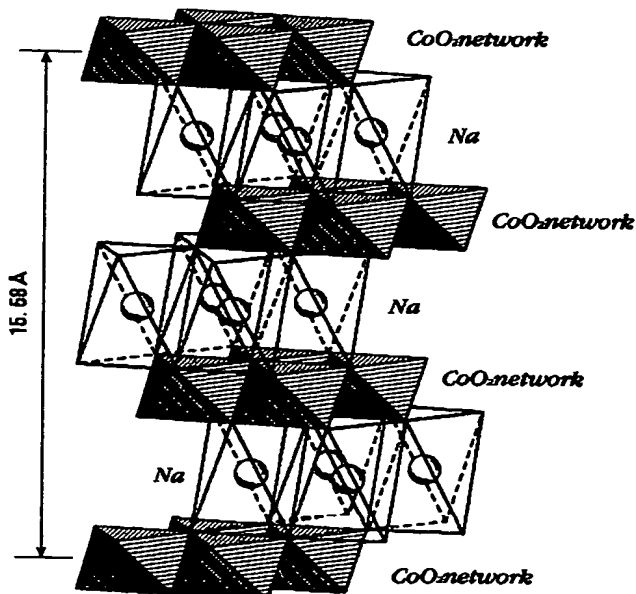
【図4】



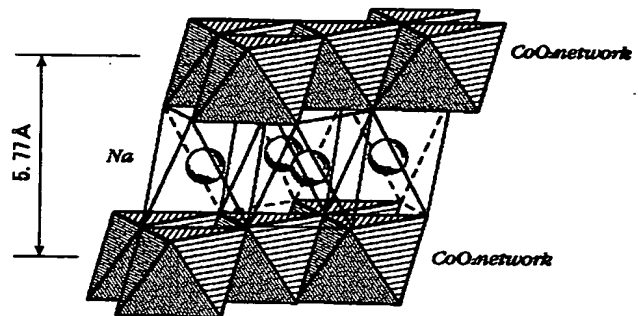
【図5】

(γ)  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  の結晶構造

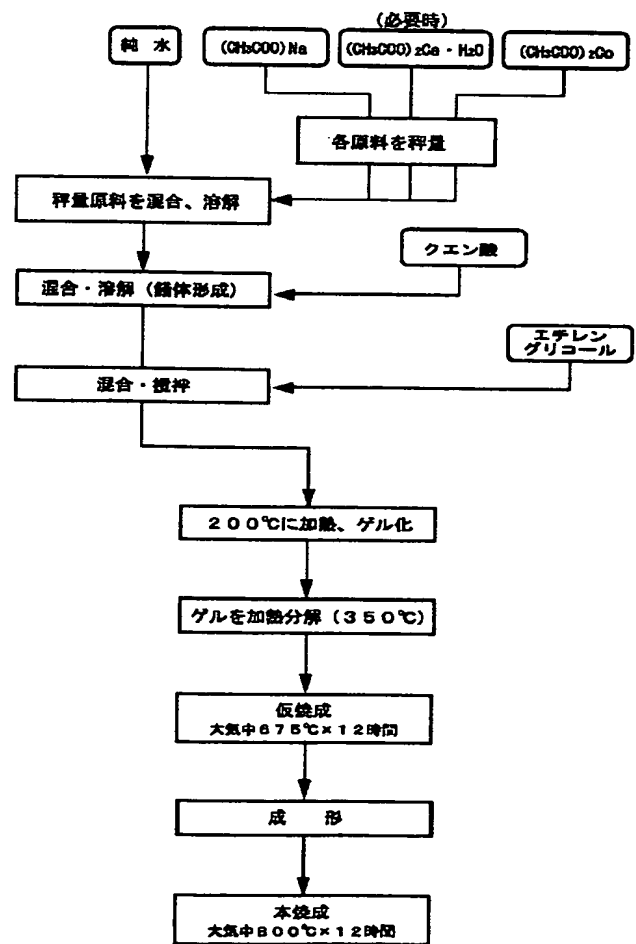
【図7】

 $\text{NaCoO}_2$  (α) の結晶構造

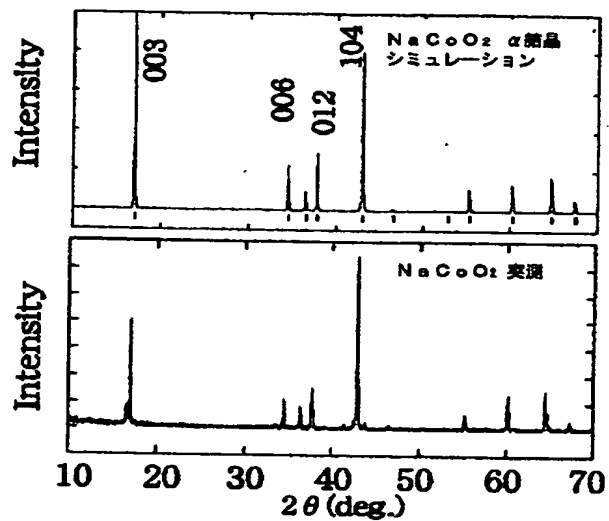
【図6】

 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  (α') の結晶構造

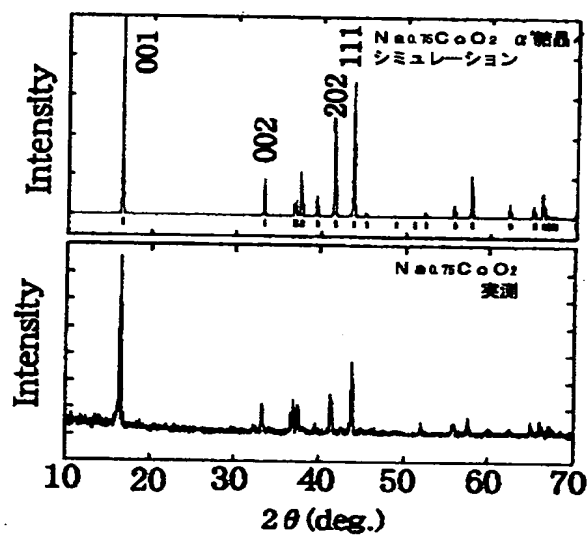
【図8】



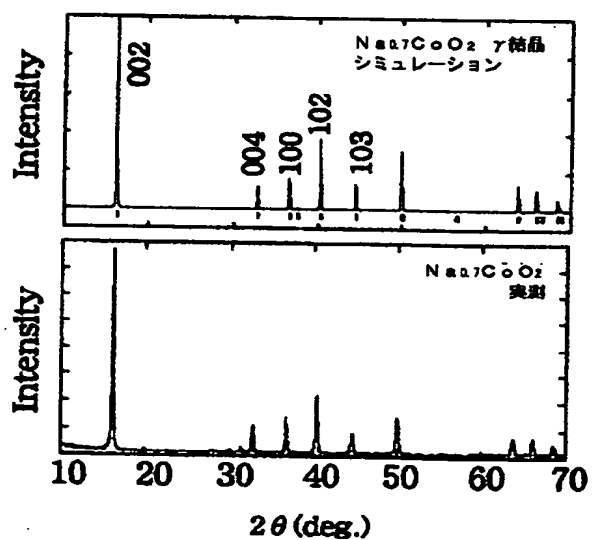
【図9】

 $\text{NaCoO}_2$   $\alpha$  結晶

【図10】

 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$   $\alpha'$  結晶

【図11】

 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$   $\gamma$  結晶

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA07 AA08  
 AA12 AA28 BA01 BA21  
 4G048 AA04 AA05 AB05 AC08 AD06  
 AE05